

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157528

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 83/16
C09D183/16

(21)Application number : 07-346021

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 11.12.1995

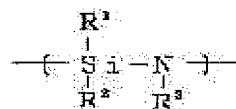
(72)Inventor : MATSUO HIDEKI
TAMURA FUMITAKA

(54) POLYSILAZANE COMPOSITION, PREPARATION OF POLYSILAZANE SOLUTION, COATING COMPOSITION CONTAINING THE COMPOSITION, AND CERAMIC-COATED PLASTIC OBTAINED BY USING THE COATING COMPOSITION

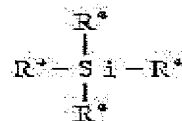
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polysilazane compsn. which can be directly applied to a plastic, such as polycarbonate or acrylic resin, without deteriorating the plastic by dissolving polysilazane in a specific alkoxyorganosilane.

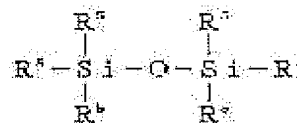
SOLUTION: This polysilazane compdn. is prepd. by dissolving polysilazane having a backbone mainly comprising structural unit represented by formula I (wherein R1 to R3 are each H, an alkyl, an alkenyl, a cycloalkyl, an aryl, a fluoroalkyl, an alkylsilyl, an alkylamino, or an alkoxy provided at least one of them is H) and a number average mol.wt. of 100-50,000 or its modification in at least one alkoxyorganosilane compd. represented by formual II or III (wherein R4 and R5 are each a 20C or lower alkyl, haloalkyl, alkenyl cycloalkyl, aryl, alkylsilyl, alkylamino, or alkoxy provided at least one of them is an alkoxy).



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157528

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/16	L R M		C 0 8 L 83/16	L R M
C 0 9 D 183/16	P M M		C 0 9 D 183/16	P M M

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-346021	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 7 年(1995)12月11日	(72) 発明者	松尾 英樹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	田村 文孝 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 河備 健二 (外 2 名)

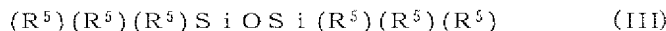
(54) 【発明の名称】 ポリシラザン組成物、ポリシラザン溶液の調製方法、該組成物を用いたコーティング用組成物及び該コーティング用組成物を用いて得られるセラミックス被膜付プラスチック

(57) 【要約】

【課題】 ポリシラザンと反応せずに安定にポリシラザンを溶解し、しかもポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂などのプラスチックを侵さない溶媒を用いた、これらのプラスチックに直接施工することが可能なポリシラザン組成物、ポリシラザン溶液の調製方法、該組成物を用

いたコーティング用組成物及び該コーティング組成物を用いて得られるセラミックス被膜付プラスチックを提供する。

【解決手段】 ポリシラザン用溶媒として下記一般式(I)及び (III)

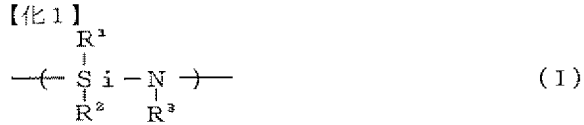


で表される少なくとも 1 種のアлкоキシオルガノシラン

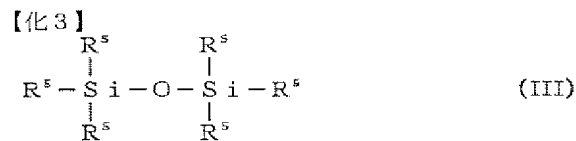
類を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主として下記一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つは水素原子である。)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000のポリシラザン又はその変性物を、下記一般式(II)及び(III)



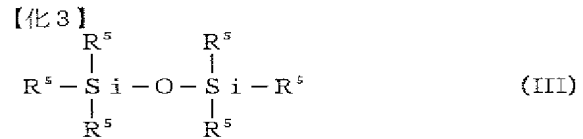
(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数20以下のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、少なくとも1個の R^4 及び R^5 はアルコキシ基である。)で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類に溶解させることを特徴とするポリシラザン組成物。

【請求項 2】 主として下記一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つは水素原子である。)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000のポリシラザン又はその変性物を、下記一般式(II)及び(III)

【化 2】



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数20以下のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、少なくとも1個の R^4 及び R^5 はアルコキシ基である。)で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類に添加し溶解させることを特徴とするポリシラザン溶液の調製方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載のポリシラザン組成物を用いたことを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項 4】 請求項 3 記載のコーティング用組成物をプラスチックに塗布し、硬化して得られるセラミックス被膜付プラスチック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックス前駆体として有用な組成物、ポリシラザン溶液の調製方法、ポリシラザンを基材に塗布するためのコーティング用組成物及び該コーティング用組成物を用いたセラミックス被膜付プラスチックに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、シリカ、窒化珪素、酸窒化珪素の前駆体ポリマーであるポリシラザンは、耐熱性、耐摩耗性、耐蝕性等に優れたセラミックコーティング膜が得られるため、注目されている。このポリシラザンを基材に塗布する場合、あるいは安定に保存する場合には、適当な溶媒に溶解する必要がある。ポリシラザンは一般の有機ポリマーと比較して反応性が高いため、ポリシラザンと反応させずに安定に溶解することが確認されている溶媒は少ない。ポリシラザンの溶媒としては、従来はベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素が主に用いられてきたが、より人体への悪影響が少なく且つ取り扱い性の良い溶媒が望まれている。このような要望に答えるために、本発明者らは先にポリシラザンを安定に溶解し得るものとして、特定のエステル系溶媒を見出し、該溶媒に溶解させてなるポリシラザン組成物、その調製方法及び該組成物を用いたコーティング組成物を提案した(特願平7-200585号)。

【0003】また、最近のポリシラザンの低温セラミックス化技術の進展により、従来不可能であったプラスチックへの SiO_2 系コーティングが可能になり、本発明者らも先に特定構造のポリシラザン(変形物)を水蒸気

雰囲気にならず又は／及び触媒を含有した蒸留水中に浸すことによる、あるいは同ポリシラザン（変形物）にアミン類又は／及び酸類を添加した組成物を水蒸気と接触させることによる、ポリシラザンの低温形成方法を提案した（特願平6-313425号、特願平7-200584号）。

【0004】ところが、プラスチックへSiO₂系コーティングを行う場合に問題になるのが、コーティング施工時のプラスチックの耐溶剤性である。従来から用いられてきたベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素や上記の特定のエステル類等に耐え得るプラスチックは、ポリエチレン、ナイロン等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂に限られていた。従って、例えばエンジニアリングプラスチックとして使用されるポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂などに直接使用できるポリシラザン溶液が強く望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記従来技術の実状に鑑みてなされたものであって、人体への悪影響が少なく且つ安全で取り扱い性が良く、またポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのプラスチックを侵さない溶媒を用いたポリシラザン組成物（換言すれば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのプラスチックへ直接施工することが可能なポリシラザン組成物）、ポリシラザン溶液の調製方法、ポリシラザンコーティング用組成物及び該コーティング用組成物を用いたセラミックス被膜付プラスチックを提供することを、その目的とする。

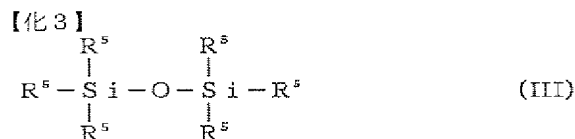
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザン用溶媒として特定のアルコキシオルガノシラン類が前記要求を満足するものであることを見出し、本発明に到達した。

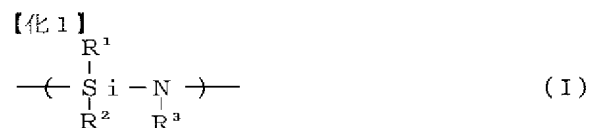
【0007】すなわち、本発明によれば、第一に、主として下記一般式（I）



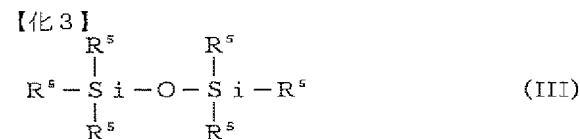
（式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、R¹、R²及びR³の少なくとも1つは水素原子である。）で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000のポリシラザン又はその変性物を、下記一般式(II)及び(III)



（式中、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に炭素数20以下のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、少なくとも1個のR⁴及びR⁵はアルコキシ基である。）で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類に溶解させることを特徴とするポリシラザン組成物が提供される。第二に、主として下記一般式（I）



（式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、R¹、R²及びR³の少なくとも1つは水素原子である。）で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000のポリシラザン又はその変性物を、下記一般式(II)及び(III)



（式中、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に炭素数20以下のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、少なくとも1個のR⁴及びR⁵はアルコキシ基である。）で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類に添加し溶解させることを特徴とするポリシラザン溶液の調製方法が提供される。第三に、上記第一に記載したポリシラザン組

成物を用いたことを特徴とするコーティング用組成物が提供される。第四に、上記第三に記載したコーティング用組成物をプラスチックに塗布し、硬化して得られるセラミックス被膜付プラスチックが提供される。

【0008】なお、本発明の実施態様をまとめると、次のようになる。

(1) 前記アルコキシオルガノシラン類が一般式 (II) で表されるものである前記第一に記載したポリシラザン組成物。

(2) 前記アルコキシオルガノシラン類が一般式 (II) で表されるものである前記第二に記載したポリシラザン組成物の調製方法。

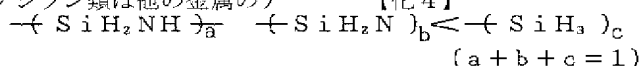
(3) 前記アルコキシオルガノシラン類がテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン及びテトラ-*n*-ブトキシシランの中から選ばれるものである上記 (1) に記載したポリシラザン組成物。

(4) 前記アルコキシオルガノシラン類がテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン及びテトラ-*n*-ブトキシシランの中から選ばれるものである上記 (2) に記載したポリシラザン組成物の調製方法。

(5) 前記アルコキシオルガノシラン類がテトラエトキシシランである上記 (3) に記載したポリシラザン組成物。

(6) 前記アルコキシオルガノシラン類がテトラエトキシシランである上記 (4) に記載したポリシラザン組成物の調製方法。

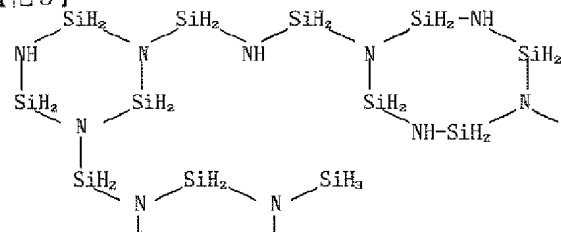
【0009】本発明のポリシラザン組成物は、前記一般式 (II) 及び (III) で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類を溶媒成分として用いたものであるが、該アルコキシオルガノシラン類は他の金属の



の化学式で表すことができる。

【0012】ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を示すと下記の如くである。

【化5】



【0013】一般式 (I) で R^1 及び R^2 に水素原子、 R^3 にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. Seyferthら Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984) に報告されている。この方法に

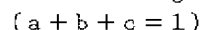
ルコキシドと比べて最も安定であり、ポリシラザンと室温で反応することではなく、しかもポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂などのプラスチックを侵さない。従って、本ポリシラザン組成物は、直接ポリカーボネート樹脂等のプラスチックにコーティングすることが可能であり、プライマーコートが不要になる（換言すれば、プライマーコートとして利用できるものとなる）。また、人体への悪影響がより少なくなり、且つアルコキシオルガノシラン類の炭素数によっては引火点も上昇するため、取り扱い性も良くなる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明で用いるポリシラザンは、分子内に少なくとも $\text{Si}-\text{H}$ 結合、あるいは $\text{N}-\text{H}$ 結合を有するポリシラザンであればよく、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状、あるいは架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

【0011】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。一般式 (I) で R^1 、 R^2 及び R^3 に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造方法は例えば特開昭60-145903号公報、D. Seyferthら Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

【化4】



より得られるポリシラザンは、繰り返し単位が $-(\text{SiH}_2\text{NCH}_3)-$ の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

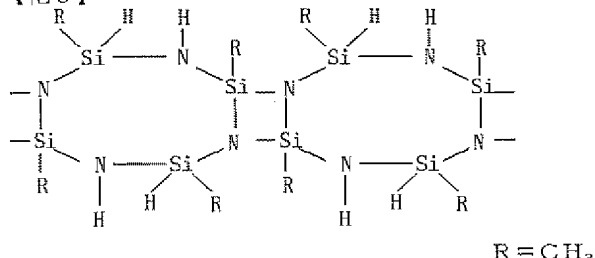
【0014】一般式 (I) で R^1 及び R^2 に水素原子、 R^3 に有機基を有するポリオルガノ（ヒドロ）シラザンの製造法は、D. Seyferthら Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報に報告されている。これら方法により得られるポリシラザンには、 $-(R^2\text{SiH}_2\text{NH})-$ を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや $(R^3\text{SiH}_2\text{NH})_x \{ (R^2\text{SiH}_2\text{NH})_{1-x} \}$ ($0.4 < x < 1$) の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

【0015】一般式 (I) で R^1 に水素原子、 R^2 、 R^3 に有機基を有するポリシラザン、また R^1 及び R^2 に有機

基、 R^3 に水素原子を有するものは $-(R^1R^2SiNR^3)-$ を繰り返し単位として、主に重合度が3~5の環状構造を有している。

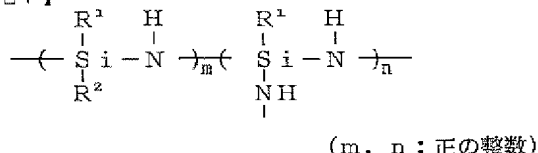
【0016】次に、用いるポリシラザンの内、一般式(I)以外のものの代表例を挙げる。ポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの中には、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc. C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を示すと下記の如くである。

【化6】



【0017】また、特開昭49-69717号公報に報告されている様な R^1SiX_3 (X :ハロゲン)のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン $R^1Si(NH)_x$ 、あるいは R^1SiX_3 及び $R^2_2SiX_2$ の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

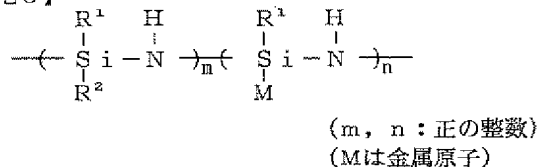
【化7】



【0018】用いるポリシラザンは、上記の如く一般式(I)で表される単位からなる主骨格を有するが、一般式(I)表される単位は、上記にも明らかな如く環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は R^1 、 R^2 、 R^3 と同様の基又は水素原子であることができる。

【0019】また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造(式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい)のように金属原子を含むポリメタロシラザンも出発材料として用いることができる。

【化8】



【0020】その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰り返し単位が $[(SiH_2)_n(NH)_m]$ 及び $[(SiH_2)_rO]$ (これら式中、

n, m, r はそれぞれ1、2又は3である)で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号各公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-138107号、同1-203429号、同1-203430号、同4-63833号、同3-320167号各公報に報告されているような分子量を増加させたり

(上記公報の前4者)、耐加水分解性を向上させた(後2者)、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平2-175726号、同5-86200号、同5-331293号、同3-31326号各公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合シラザン、特開平5-238827号公報、特願平4-272020号、同5-93275号、同5-214268号、同5-30750号、同5-338524号に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒的化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0021】本発明では、更に、以下のような低温セラミックス化ポリシラザンを使用することできる。例えば、本願出願人による特願平4-39595号明細書に記載されているケイ素アルコキシド付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式

(I)で表されるポリシラザンと、下記一般式(IV):
 $Si(OR^4)_4$ (IV)

(式中、 R^4 は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1~20個を有するアルキル基又はアリール基を表し、少なくとも1個の R^4 は上記アルキル基又はアリール基である)で表されるケイ素アルコキシドを加熱反応させて得られる、アルコキシド由来ケイ素/ポリシラザン由来ケイ素原子比が0.001~3の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のケイ素アルコキシド付加ポリシラザンである。

【0022】低温セラミックス化ポリシラザンの別の例として、本出願人による特開平6-122852号公報に記載されているグリシドール付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式(I)で表されるポリシラザンとグリシドールを反応させて得られる、グリシドール/ポリシラザン重量比が0.001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のグリシドール付加ポリシラザンである。

【0023】低温セラミックス化ポリシラザンの更に別の例として、本願出願人による特願平5-35604号明細書に記載されているアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式(I)で表されるポリシラザンと、金属としてニッケル、白金、パラジウム又はアルミニウムを含むアセチルアセトナト錯体を反応させて得られる、アセチルアセトナト錯体/ポリシラザン重量比が0.000001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンである。前記の金属を含むアセチルアセトナト錯体は、アセチルアセトン(2,4-ペンタジオン)から酸解離により生じた陰イオン $acac^-$ が金属原子に配位した錯体であり、一般に式 $(CH_3COCHCOCH_3)_nM$ 〔式中、Mはn価の金属を表す〕で表される。

【0024】低温セラミックス化ポリシラザンのまた別の例として、本願出願人による特願平5-93275号明細書に記載されている金属カルボン酸塩付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式(I)で表されるポリシラザンと、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、アルミニウムの群から選択される少なくとも1種の金属を含む金属カルボン酸塩を反応させて得られる、金属カルボン酸塩/ポリシラザン重量比が0.000001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万の金属カルボン酸塩付加ポリシラザンである。上記金属カルボン酸塩は、式 $(RCOO)_nM$ 〔式中、Rは炭素原子数1~22個の脂肪族基又は脂環式基であり、Mは上記金属群から選択される少なくとも1種の金属を表し、そしてnは金属Mの原子価である〕で表される化合物である。上記金属カルボン酸塩は無水物であっても水和物であってもよい。また、金属カルボン酸塩/ポリシラザン重量比は好ましくは0.001~1、より好ましくは0.01~0.5である。金属カルボン酸塩付加ポリシラザンの調製については、上記特願平5-93275号明細書を参照されたい。

【0025】更に、本発明においては、前記一般式

(I)で表される構成単位からなる主骨格を有するポリシラザン又はその変性物に、アミン類又は/及び酸類を添加した組成物を出発原料として用いることもできる。このアミン類/酸類添加ポリシラザンは低温且つ高速でシリカ系セラミックスに転化し得るという利点を有する。添加されるアミン類としては、一般式 $R^6R^7R^8N$ 〔式中 $R^6\sim R^8$ はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基又は水素原子を表す。〕で表される第一、第二、第三アミン類の他に、ピリジン類やDBU、DBN等があり、また添加される酸類には、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸等の有機酸や塩酸、硝酸、硫

酸等の無機酸がある。なお、これらのアミン類又は/及び酸類は、後記するアルコキシオルガノシラン系溶媒に原料ポリシラザンを溶解後、添加してもよい。

【0026】このようなポリシラザンあるいはポリシラザン変成物は、その形態は任意である。従って、繊維、バルク、粉末などのいずれでもよい。

【0027】本発明においては、ポリシラザンを溶解する溶媒として、前記一般式(II)及び(III)で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類が用いられる。一般式(II)で表されるアルコキシオルガノシラン類の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラフェノキシシラン、テトラアリロキシシラン等。トリメトキシ(メチル)シラン、トリメトキシ(エチル)シラン、トリメトキシ(n-プロピル)シラン、トリメトキシ(n-ブチル)シラン、トリメトキシ(フェニル)シラン、トリエトキシ(メチル)シラン、トリエトキシ(エチル)シラン、トリエトキシ(n-プロピル)シラン、トリエトキシ(n-ブチル)シラン、トリエトキシ(フェニル)シラン、トリエトキシ(ビニル)シラン、トリ-n-イソプロポキシ(メチル)シラン等。ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシ(メチル)ビニルシラン、メチルドデシルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシ(メチル)ビニルシラン、メチルフェニルジメキシシラン等。トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチル-n-プロポキシシラン、トリフェニルエトキシシラン等。また、一般式(III)で表されるアルコキシオルガノシラン類の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。もちろん、これらに限定されるものではない。1,3-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメトキシジシロキサン、1,3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン等。本発明においては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシランが好ましい。特に、経済上の理由から、テトラエトキシシランが好ましい。なお、2種類以上の沸点の異なるアルコキシオルガノシラン類を乾燥性、施工性などを改良する目的で混合することもちろん可能である。

【0028】ポリシラザンを上記アルコキシオルガノシラン類に溶解する方法は、任意の方法を採用することができるが、一般には次の方法が採用される。

(1) ポリシラザンに上記アルコキシオルガノシラン類を添加し、単純に攪拌する。

(2) ポリシラザン溶液をロータリーエバポレーター等の蒸留機器を用いて沸点の高い上記アルコキシオルガノシラン類に徐々に置換する。

なお、ポリシラザンは水分と容易に反応するため、上記アルコキシオルガノシラン類は水分含有量の低いものである必要がある。水分含有量は、100ppm以下が好ましい。また、ポリシラザンを上記アルコキシオルガノシラン類に溶解する際の温度は、特に限定されるものではないが、一般的には上記アルコキシオルガノシラン類の凝固点以上沸点以下が採用される。また、溶解する際の雰囲気は、特に限定されるものではないが、ポリシラザンは水分と反応しやすいため、乾燥空気、乾燥窒素雰囲気

【0029】ポリシラザン又はその変性物を上記アルコキシオルガノシラン類に溶解させた組成物は、そのままコーティング用組成物として使用できる。本発明のコーティング用組成物には、得られるセラミックス膜に紫外線カット性を付与するために、透明無機フィラーを含めることができる。このような透明無機フィラーとしては、ポリシラザンとの相性が良いことから酸化亜鉛(ZnO)、酸化チタン(TiO_2)、酸化セリウム(Se_2O_3)、等を使用することが好ましい。紫外線カット性を示すセラミックス膜が透明であるためには、無機フィラーの平均粒径が $1.0\mu m$ 以下、好ましくは $0.05\mu m$ 以下である必要がある。また、ポリシラザン含有組成物中でこれらの無機フィラーが凝集しないように、必要に応じて攪拌、超音波、ポールミル、振動ミル、ペイントシェーカー、アトライター、分散剤、等を使用することが好ましい。このような紫外線カットを目的としたポリシラザンへの無機フィラー導入についての詳細は、本出願人による特願平6-308917号【発明の名称「紫外線防止透明板及びその製造方法」】を参照されたい。

【0030】本発明のポリシラザン含有組成物には、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また、用途によっては、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。更に、充填剤の例を詳しく述べれば、シリカゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等のゾル：ケイ砂、石英、ノバキュライト、ケイ藻土等のシリカ系：合成無定形シリカ：カオリナイト、雲母、滑石、ウオラストナイト、アスベスト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩：ガラス粉末、ガラス球、中空ガラス球、ガラスフレーク、泡ガラス球等のガラス体：窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ホウ化チタン、窒化チタン、炭化チタン等の非酸化物系無機物：炭酸カルシウム：アル

ミナ、マグネシア、酸化ベリリウム等の金属酸化物：硫酸バリウム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、弗化炭素その他無機物：アルミニウム、ブロンズ、鉛、ステンレススチール、亜鉛等の金属粉末：カーボンブラック、コークス、黒鉛、熱分解炭素、中空カーボン球等のカーボン体等が挙げられる。

【0031】これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。また、これら充填剤の粒子の大きさは、1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また、充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05～10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2～3重量部の範囲である。ポリシラザン含有組成物には、更に必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤、等を加えてもよい。ポリシラザン溶解後の濃度は特に限定されるものではないが、コーティング用組成物の場合は、通常0.01～80重量%、好ましくは0.1～50重量%である。

【0032】本発明のコーティング組成物は、前記したように、溶剤成分であるアルコキシオルガノシラン類がポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などを侵さないもので、直接プラスチックにコーティングすることができる。プラスチック又はそのほかの基材にコーティングすることによって、ポリシラザンの膜を形成する。塗布方法は、通常実施されている塗布方法、すなわち浸漬塗布、ロール塗布、バー塗布、ウェブ塗布（グラビア、キス、キスメイヤバー、ダイ、フレキソ、等）、刷毛塗り、スプレー塗布、回転塗布、フローコート等が用いられる。1回の適用で得られる塗膜の厚さは、ポリシラザン含有組成物の濃度を変更することによって制御することができる。すなわち、塗膜厚を増加するためには、ポリシラザン含有組成物の固形分濃度を高くする（溶剤濃度を低くする）ことができる。また、ポリシラザン含有組成物を複数回塗布することによって、塗膜厚を更に増加させることもできる。

【0033】本発明によると、このような方法で基材にポリシラザンをコーティングした後、その塗膜をセラミックス化して実質的に SiO_2 からなるセラミックス膜を得る。このセラミックス化は乾燥によって行うことができる。また任意に、乾燥後に更に酸化工程を施すこともできる。乾燥のための条件は、ポリシラザンの分子量、構造等によって異なる。乾燥温度は、基材に合わせて適宜選択できるが、例えば、プラスチック（ポリカーボネート）基材の耐熱性を考慮すると、より低温でセラミックス化するタイプのポリシラザンを用いて、例えば $120^\circ C$ で1時間乾燥することが好ましい。昇温速度は特に限定しないが、 $0.5\sim 1.0^\circ C/分$ の緩やかな昇温速度が好ましい。乾燥雰囲気は酸素中、空気中又は不活

性ガス等のいずれであってもよい。

【0034】上記の乾燥処理においては、 Si-O 、 Si-N 、 Si-H 、 N-H 結合が存在する膜が形成される。この膜はまだ SiO_2 への転化が不完全である。この膜を酸化雰囲気暴露することによって、膜の SiO_2 化を更に進行させる。こうして、実質的に SiO_2 からなるセラミックス膜を形成させる。酸化雰囲気としては、次に述べる2つの方法①及び②のいずれか一方又は両方を採用することが好ましい。

【0035】①水蒸気雰囲気中での熱処理。圧力は特に限定されるものではないが、1～3気圧が現実的に適当である。相対湿度は特に限定されるものではないが、10～100%RHが好ましい。温度は室温以上で効果的であるが、室温～150℃が好ましい。熱処理時間は特に限定されるものではないが、10分～30日が現実的に適当である。水蒸気雰囲気中での熱処理により、ポリシラザンの酸化又は水蒸気との加水分解が進行するので、上記のような低い加熱温度で、実質的に SiO_2 からなる緻密な膜が表面から形成される。但し、この SiO_2 膜はポリシラザンに由来するため、窒素を原子百分率で0.005～5%含有する。この窒素含有量が5%よりも多いと膜の SiO_2 化が不十分となり、所期の効果（例えば耐擦傷性や硬度）が得られない。一方、窒素含有量を0.005%よりも少なくすることは困難である。好ましい窒素含有量は、原子百分率で0.1～3%である。

【0036】②蒸留水中又は触媒を含有した蒸留水中に浸す。触媒を使用する場合には、酸、塩基が好ましく、その種類については特に限定されないが、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 n -ヘキシルアミン、 n -ブチルアミン、ジ- n -ブチルアミン、トリー- n -ブチルアミン、グアニジン、ピグアニン、イミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕-オクタン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ピリジン、アンモニア水等のアルカリ類；リン酸等の無機酸類；氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸のような低級モノカルボン酸、又はその無水物、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸のような低級ジカルボン酸又はその無水物、トリクロロ酢酸等の有機酸類；過塩素酸、塩酸、硝酸、硫酸、スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素及びその電気供与体との錯体、等： SnCl_4 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SbCl_3 、 TiCl_4 などのルイス酸及びその錯体等を使用することができる。好ましい触媒は塩酸である。触媒の含有割合としては0.01～50重量%、好ましくは1～10重量%である。保持温度としては、室温から沸点までの温度にわたって有効である。保持時間

としては特に限定されるものではないが、10分～30日が現実的に適当である。蒸留水中又は触媒を含有した蒸留水中に浸すことにより、（触媒が存在する場合にはポリシラザンの酸化あるいは水との加水分解が更に加速され）上記のような低い加熱温度で、実質的に SiO_2 からなる緻密な膜が表面から形成される。但し、先に記載したように、この SiO_2 膜はポリシラザンに由来するため、窒素を同様に原子百分率で0.005～5%含有する。こうして、本発明のポリシラザン含有組成物をセラミックス化すると、シリカ系セラミックス高硬度膜が塗布、硬化という通常の簡便な方法で得られる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより限定されるものではない。

【0038】参考例1〔ペルヒドロポリシラザンの合成〕

内容積1lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジンを490ml入れ、これを氷冷した。次に、ジクロロシラン51.9gを加えると、白色固体状のアダクト（ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ）が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア51.0gを吹き込んだ後、100℃で加熱した。

【0039】反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ピリジンを用いて洗浄した後、更に乾燥窒素雰囲気下で濾過して濾液850mlを得た。濾液5mlから溶媒を減圧除去すると、樹脂状固体ペルヒドロポリシラザン0.102gが得られた。

【0040】得られたポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法で（溶媒：乾燥ベンゼン）により測定したところ、1120であった。IR（赤外吸収）スペクトル（溶媒：乾燥 α -キシレン；ペルヒドロポリシラザンの濃度：10.2g/l）は、波数（ cm^{-1} ）3390、及び1180のN-Hに基づく吸収；2170のSi-Hに基づく吸収；1040～800のSi-N-Siに基づく吸収を示した。IRスペクトルを図1に示す。

【0041】参考例2〔ポリメチル（ヒドロ）シラザンの合成〕

内容積500mlの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコにメチルジクロロシラン（ $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、24.3g、0.221mol）と乾燥ジクロロメタン300mlを入れた。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら乾燥アンモニア20.5g（1.20mol）を窒素ガスと共に吹き込んでアンモニア分解を行った。

【0042】反応終了後、反応混合物を遠心分離した後、濾過した。濾液から溶媒を減圧除去し、ポリメチル（ヒドロ）シラザンを無色の液体として8.79g得た。生成物の数平均分子量を凝固点降下法で（溶媒：乾燥ベンゼン）により測定したところ、310であった。

【0043】内容積100mlの四つ口フラスコにガス導入管、温度計、コンデンサー及び滴下ロートを装着し、反応系内をアルゴンガスで置換した。四つ口フラスコにテトラヒドロフラン12ml及び水酸化カリウム0.189g（4.71mol）を入れ、磁気攪拌を開始した。滴下ロートに上述のポリメチル（ヒドロ）シラザン5.00g及び乾燥テトラヒドロフラン50mlを入れ、これを水酸化カリウムに滴下した。室温で1時間反応させた後、滴下ロートにヨウ化メタン1.60g（11.3mmol）、及び乾燥テトラヒドロフラン1mlを入れ、これを反応溶液に滴下した。室温で3時間反応させた後、反応混合物の溶媒を減圧除去し、乾燥n-ヘキサン40mlを加えて遠心分離し、濾過した。濾液の溶媒を減圧除去すると、ポリメチル（ヒドロ）シラザンが白色粉末として4.85g得られた。

【0044】生成したポリマーの数平均分子量は1060であった。IR（赤外吸収）スペクトル〔溶媒：乾燥n-ヘキサン；ポリメチル（ヒドロ）シラザンの濃度：43.2g/l〕は、波数（ cm^{-1} ）3380、及び1170のN-Hに基づく吸収；2140のSi-Hに基づく吸収；1250のSi-CH₃に基づく吸収を示した。IRスペクトルを図2に示す。

【0045】実施例1

市販の乾燥済み4A型モレキュラーシーブ10gをテトラエトキシシラン50gに添加し、乾燥窒素雰囲気中で48時間放置して脱水した。乾燥させたテトラエトキシシラン40gに、参考例1で合成したペルヒドロポリシラザン10gを、乾燥窒素雰囲気中で攪拌しながら溶解した。これを乾燥窒素雰囲気中で十分に乾燥させた容量100mlのガラス瓶に入れて密栓し、温度25℃で30日間放置した。

【0046】放置後のポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法で（溶媒：乾燥ベンゼン）により測定したところ、1170であり、参考例1の合成後のペルヒドロポリシラザンの分子量とほぼ等しかった。また、放置後のIRスペクトルを図3に示す。波数（ cm^{-1} ）3370、及び1170のN-Hに基づく吸収；2150のSi-Hに基づく吸収；1040～780のSi-N-Siに基づく吸収を示し、図1と比較して変化は見られなかった。

【0047】放置後のポリマーをテフロン製メンブランフィルター（孔径0.2 μm ）で濾過後、市販のポリカーボネート基板（100×100×1.0mm t）にフローコートでコーティングを行い、120℃で1時間乾燥させた。この基板を光学顕微鏡にて表面の観察を行っ

たところ、コーティング前と比較してポリカーボネート基板に白濁などの変化は見られなかった。

【0048】実施例2

市販の乾燥済み4A型モレキュラーシーブ10gをテトラn-ブトキシシラン50gに添加し、乾燥窒素雰囲気中で48時間放置して脱水した。乾燥させたテトラn-ブトキシシラン40gに、参考例1で合成したペルヒドロポリシラザン10gを、乾燥窒素雰囲気中で攪拌しながら溶解した。これを乾燥窒素雰囲気中で十分に乾燥させた容量100mlのガラス瓶に入れて密栓し、温度25℃で30日間放置した。

【0049】放置後のポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法で（溶媒：乾燥ベンゼン）により測定したところ、1170であり、参考例1の合成後のペルヒドロポリシラザンの分子量とほぼ等しかった。また、放置後のIRスペクトルは図3と同様のものであった。波数（ cm^{-1} ）3370、及び1170のN-Hに基づく吸収；2150のSi-Hに基づく吸収；1040～780のSi-N-Siに基づく吸収を示し、図1と比較して変化は見られなかった。

【0050】放置後のポリマーをテフロン製メンブランフィルター（孔径0.2 μm ）で濾過後、市販のポリカーボネート基板（100×100×1.0mm t）にフローコートでコーティングを行い、120℃で1時間乾燥させた。この基板を光学顕微鏡にて表面の観察を行ったところ、コーティング前と比較してポリカーボネート基板に白濁などの変化は見られなかった。

【0051】実施例3

市販の乾燥済み4A型モレキュラーシーブ10gをテトラエトキシシラン50gに添加し、乾燥窒素雰囲気中で48時間放置して脱水した。乾燥させたテトラエトキシシラン40gに、参考例2で合成したポリメチル（ヒドロ）シラザン10gを、乾燥窒素雰囲気中で攪拌しながら溶解した。これを乾燥窒素雰囲気中で十分に乾燥させた容量100mlのガラス瓶に入れて密栓し、温度25℃で30日間放置した。

【0052】放置後のポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法で（溶媒：乾燥ベンゼン）により測定したところ、1100であり、参考例2の合成後のポリメチル（ヒドロ）シラザンの分子量とほぼ等しかった。また、放置後のIRスペクトルを図4に示す。波数（ cm^{-1} ）3380、及び1170のN-Hに基づく吸収；2140のSi-Hに基づく吸収；1250のSi-CH₃に基づく吸収を示し、図2と比較して変化は見られなかった。

【0053】放置後のポリマーをテフロン製メンブランフィルター（孔径0.2 μm ）で濾過後、市販のポリカーボネート基板（100×100×1.0mm t）にフローコートでコーティングを行い、120℃で1時間乾燥させた。この基板を光学顕微鏡にて表面の観察を行っ

たところ、コーティング前と比較してポリカーボネート基板に白濁などの変化は見られなかった。

【0054】実施例4

市販の乾燥済み4A型モレキュラーシーブ10gをテトラ η -ブトキシシラン50gに添加し、乾燥窒素雰囲気中で48時間放置して脱水した。乾燥させたテトラ η -ブトキシシラン40gに、参考例2で合成したペルメチル(ヒドロ)シラザン10gを、乾燥窒素雰囲気中で攪拌しながら溶解した。これを乾燥窒素雰囲気中で十分に乾燥させた容量100mlのガラス瓶に入れて密栓し、温度25℃で30日間放置した。

【0055】放置後のポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法で(溶媒:乾燥ベンゼン)により測定したところ、1100であり、参考例2の合成後のペルメチル(ヒドロ)シラザンの分子量とほぼ等しかった。また、放置後のIRスペクトルは図4と同様のものであった。波数(cm^{-1})3380、及び1170のN-Hに基づく吸収:2140のSi-Hに基づく吸収:1250のSi-CH₃に基づく吸収を示し、図2と比較して変化は見られなかった。

【0056】放置後のポリマーをテフロン製メンブランフィルター(孔径0.2 μm)で濾過後、市販のポリカーボネート基板(100×100×1.0mm)にフローコートでコーティングを行い、120℃で1時間乾燥させた。この基板を光学顕微鏡にて表面の観察を行ったところ、コーティング前と比較してポリカーボネート基板に白濁などの変化は見られなかった。

【0057】比較例1

市販の乾燥済み4A型モレキュラーシーブ10gをメタキシレン50gに添加し、乾燥窒素雰囲気中で48時間放置して脱水した。乾燥させたメタキシレン40gに、参考例1で合成したペルヒドロポリシラザン10gを、乾燥窒素雰囲気中で攪拌しながら溶解した。これを乾燥窒素雰囲気中で十分に乾燥させた容量100mlのガラス瓶に入れて密栓し、温度25℃で30日間放置した。

【0058】放置後のポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法で(溶媒:乾燥ベンゼン)により測定したところ、1170であり、参考例1の合成後のペルヒドロポリシラザンの分子量とほぼ等しかった。また、放置後のIRスペクトルを図に示す。波数(cm^{-1})3370、及び1170のN-Hに基づく吸収:2150のSi-Hに基づく吸収:1040~780のSi-N-Siに基づく吸収を示し、図1と比較して変化は見られなかった。

【0059】放置後のポリマーをテフロン製メンブランフィルター(孔径0.2 μm)で濾過後、市販のポリカーボネート基板(100×100×1.0mm)にフローコートでコーティングを行い、120℃で1時間乾燥させた。この基板においては白濁が観察された。これはメタキシレンがポリカーボネート基板を部分的に溶解

してしまったためと考えられる。

【0060】比較例2

市販の乾燥済み4A型モレキュラーシーブ10gをメタキシレン50gに添加し、乾燥窒素雰囲気中で48時間放置して脱水した。乾燥させたメタキシレン40gに、参考例2で合成したペルメチル(ヒドロ)シラザン10gを、乾燥窒素雰囲気中で攪拌しながら溶解した。これを乾燥窒素雰囲気中で十分に乾燥させた容量100mlのガラス瓶に入れて密栓し、温度25℃で30日間放置した。

【0061】放置後のポリマーの数平均分子量は凝固点降下法(溶媒:乾燥ベンゼン)により測定したところ、1100であり、参考例2の合成後のペルメチル(ヒドロ)シラザンの分子量とほぼ等しかった。また、放置後のIRスペクトルを図6に示す。波数(cm^{-1})3370、及び1170のN-Hに基づく吸収:2150のSi-Hに基づく吸収:1250のSi-CH₃に基づく吸収を示し、図2と比較して変化は見られなかった。

【0062】放置後のポリマーをテフロン製メンブランフィルター(孔径0.2 μm)で濾過後、市販のポリカーボネート基板(100×100×1.0mm)にフローコートでコーティングを行い、120℃で1時間乾燥させた。この基板においては白濁が観察された。これはメタキシレンがポリカーボネート基板を部分的に溶解してしまったためと考えられる。

【0063】

【発明の効果】請求項1のポリシラザン組成物は、主として前記一般式(I)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100~50,000のポリシラザン又はその変性物を、前記一般式(II)及び(II')で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類に溶解させてなるものとしたことから、ポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂などのプラスチックを侵さず、直接このようなプラスチックにコーティングすることができるものであり、もちろん人体への悪影響がなく、且つ取り扱い性も良好である。

【0064】請求項2のポリシラザン溶液の調製方法は、主として前記一般式(I)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100~50,000のポリシラザン又はその変性物を、前記一般式(II)及び(III)で表される少なくとも1種のアルコキシオルガノシラン類に添加し溶解させるという構成としたことから、人体への悪影響なしに、直接プラスチックにコーティングできるポリシラザン溶液を容易に得ることができる。

【0065】請求項3のコーティング用組成物は請求項1のポリシラザン組成物を用いたことから、ポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂などのプラスチックに直接塗布することができ、もちろん人体への悪影響がなく、且つ取り扱い性の良好なものである。

【0066】請求項4のセラミックス被膜付きプラスチ

ックは、請求項 3 のコーティング組成物をプラスチックに塗布し、硬化して得られるものであることから、基板が全く侵されておらず、耐熱性、耐摩耗性、耐蝕性等に優れたセラミックスコーティング膜を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 参考例 1 で得られたペルヒドロポリシラザンの IR スペクトル図である。

【図 2】 参考例 2 で得られたポリメチル（ヒドロ）シラ

ザンの IR スペクトル図である。

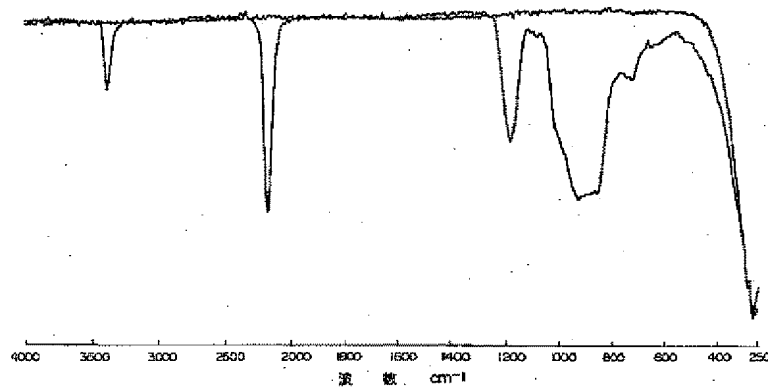
【図 3】 実施例 1 で得られたペルヒドロポリシラザンの IR スペクトル図である。

【図 4】 実施例 3 で得られたポリメチル（ヒドロ）シラザンの IR スペクトル図である。

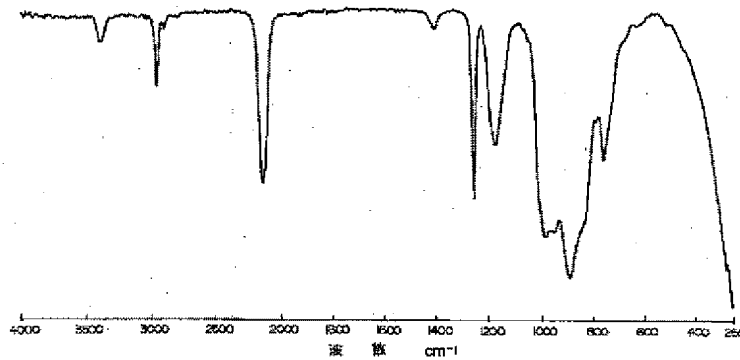
【図 5】 比較例 1 で得られたペルヒドロポリシラザンの IR スペクトル図である。

【図 6】 比較例 2 で得られたペルヒドロポリシラザンの IR スペクトル図である。

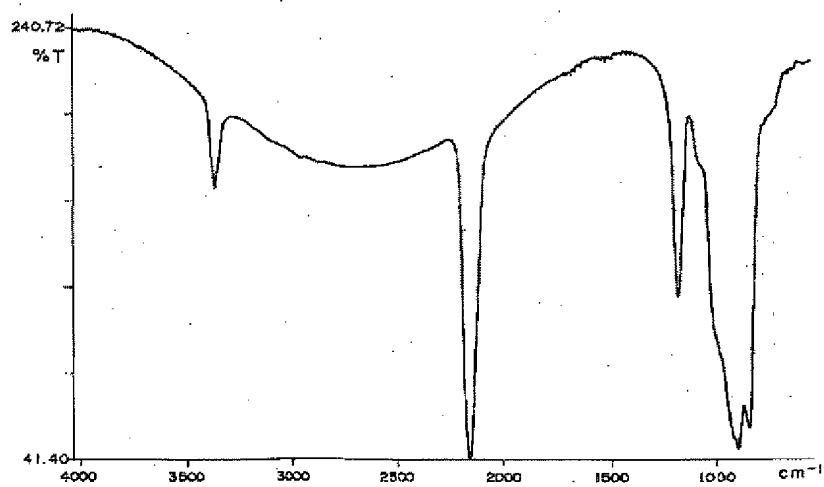
【図 1】



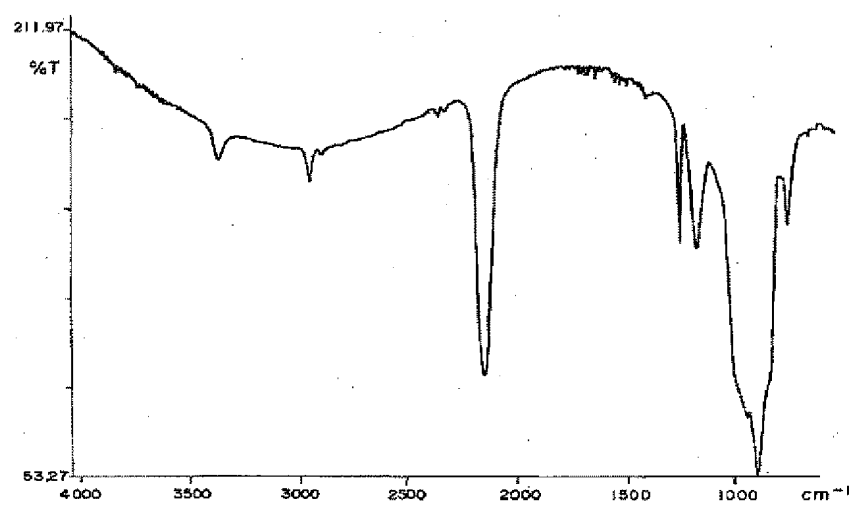
【図 2】



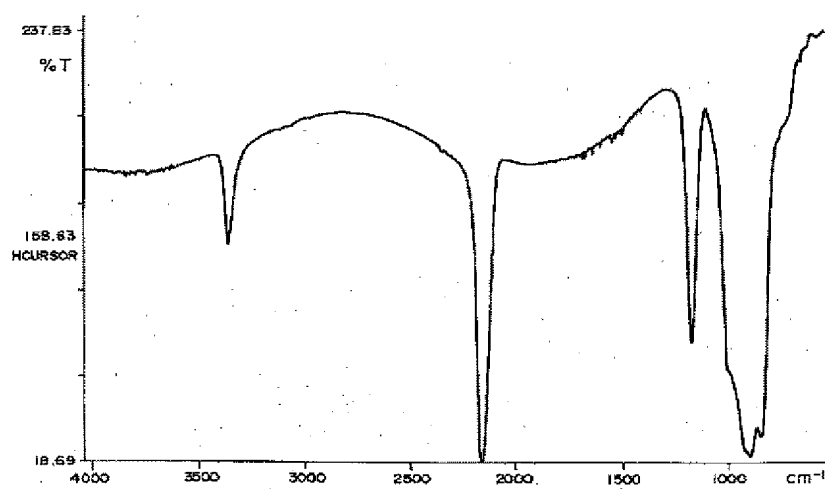
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

